

DOCKET NO.: 255583US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hansulrich REISACHER, et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HERewith
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/00591
INTERNATIONAL FILING DATE: January 22, 2003
FOR: PIGMENT GRANULES

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Germany | 102 04 304.3 | 01 February 2002 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/00591. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/501328
Rec'd PCT/PTO 22 JUL 2004
PCT/EP 03 05 91

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 14 FEB 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 04 304.3
Anmeldetag: 01. Februar 2002
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Pigmentgranulate
IPC: C 09 B 67/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. November 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wassmayer

A 9161
06/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 μm und einer BET-Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, enthaltend als wesentliche Bestandteile
 - (A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und
 - (B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern.
2. Pigmentgranulate nach Anspruch 1, die als Komponente (B) Alkylenoxidblockcopolymere enthalten.
3. Pigmentgranulate nach Anspruch 1 oder 2, die als Komponente (B) Alkylenoxidaddukte an Amine oder Alkohole enthalten.
4. Pigmentgranulate nach den Ansprüchen 1 bis 3, die als Komponente (B) Blockcopolymere enthalten, die durch sequentielle Polyaddition von Propylenoxid und Ethylenoxid auf mindestens bifunktionelle Amine oder Alkohole erhalten werden.
5. Verfahren zur Herstellung von Pigmentgranulaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des Additivs (B) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), sprühgranuliert.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sprühgranulierung in einem Sprühturm mit Einstoffdüse durchführt.
7. Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentgranulate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durch Einrühren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Lacke, Anstrichmittel, Druckfarben, Tinten, Baustoffe und cellulosehaltige Systeme einfärbt, die als flüssige Phase Wasser, organische Lösungsmittel oder Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln enthalten.

Pigmentgranulate

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 μm und einer BET-Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, welche als wesentliche Bestandteile

10 (A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und

(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern

15 enthalten.

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Pigmentgranulate und ihre Verwendung zum Einfärben von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

20

Zur Pigmentierung von flüssigen Systemen, wie Anstrichmitteln, Lacken, Dispersions- und Druckfarben, werden üblicherweise Pigmentpräparationen eingesetzt, die Wasser, organisches Lösungsmittel oder Mischungen davon enthalten. Neben anionischen, kat-

25 ionischen, nichtionischen oder amphoteren Dispergiermitteln müssen diesen Pigmentpräparationen in der Regel weitere Hilfsmittel, wie Eintrocknungsverhinderer, Mittel zur Erhöhung der Gefrierbeständigkeit, Verdicker und Antihautmittel, zur Stabilisierung zugesetzt werden.

30

Es bestand Bedarf an neuen Pigmentzubereitungen, die in ihren koloristischen Eigenschaften und der Dispergierbarkeit den flüssigen Präparationen vergleichbar sind, jedoch nicht die genannten Zusätze erfordern und leichter zu handhaben sind. Durch einfaches

35 Trocknen der flüssigen Präparationen können jedoch keine festen Pigmentzubereitungen erhalten werden, die vergleichbare Anwendungseigenschaften aufweisen.

In den US-A-4 056 402 und 4 127 422 werden trockene, nicht stau-

40 bende Pigmentzubereitungen für wasserbasierende Beschichtungssysteme beschrieben. Diese Pigmentzubereitungen enthalten jedoch neben nichtionischen Dispergiermitteln als wesentlichen Bestandteil mindestens 10 Gew.-% wasserlösliche Celluloseether bzw. wasserdispergierbare Polyvinylverbindungen und unterscheiden sich

45 daher von den erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten.

Aus den EP-A-84 645 und 403 917 sind hochkonzentrierte, feste

2

Pigmentzubereitungen für die Pigmentierung von wäßrigen, alkoholischen und wäßrig-alkoholischen Lacken und Druckfarben bekannt, die bis zu 30 Gew.-% eines Additivs auf der Basis von Umsetzungsprodukten von mindestens zweiwertigen Aminen mit Propylenoxid und Ethylenoxid enthalten, jedoch in feinteiliger Form vorliegen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, feste Pigmentzubereitungen bereitzustellen, die sich durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere hohe Farbstärke und besonders leichte Dispergierbarkeit (Einrührbarkeit, "Stir-in") in Anwendungsmedien verschiedenster Art, auszeichnen.

Demgemäß wurden Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 μm und einer BET-Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ gefunden, welche als wesentliche Bestandteile

(A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und

(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern

enthalten.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Pigmentgranulate gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des Additivs (B) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), sprühgranuliert.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmentgranulate durch Einrühren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.

Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate enthalten als wesentliche Bestandteile das Pigment (A) und das nichtionische oberflächenaktive Additiv (B). Sie sind frei von Verdickern, wie Celluloseether, und Filmbildnern, wie Polyvinylacetaten und -alkoholen.

Die mittlere Korngröße der erfindungsgemäßen Pigmentgranulate liegt bei 50 bis 5000 μm , insbesondere bei 100 bis 1000 μm .

Die BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Pigmentgranulate beträgt $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Als Komponente (A) können in den erfindungsgemäßen Pigmentgranu-

laten organische oder anorganische Pigmente enthalten sein. Selbstverständlich können die Pigmentgranulate auch Mischungen verschiedener organischer oder verschiedener anorganischer Pigmente oder Mischungen von organischen und anorganischen Pigmenten 5 enthalten.

Die Pigmente liegen in feinteiliger Form vor. Die Pigmente haben dementsprechend üblicherweise mittlere Teilchengrößen von 0,1 bis 5 µm.

10

Bei den organischen Pigmenten handelt es sich üblicherweise um organische Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente (Farbpigmente). Anorganische Pigmente können ebenfalls Farbpigmente sowie Glanzpigmente und die üblicherweise als Füllstoffe eingesetzten anorganischen Pigmente sein. 15

Im folgenden seien als Beispiele für geeignete organische Farbpigmente genannt:

20 - Monoazopigmente:

C.I. Pigment Brown 25;
C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 64 und 67;
C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 184, 191:1, 210, 245 und 251;
C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 151, 154, 168 und 183;

25

30

- Disazopigmente:

C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44;
C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221 und 242;
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;

35

- Anthanthronpigmente:

C.I. Pigment Red 168;

40

- Anthrachinonpigmente:

C.I. Pigment Yellow 147, 177 und 199;
C.I. Pigment Violet 31;

- Anthrapyrimidin-

45 pigmente:

C.I. Pigment Yellow 108;

- Chinacridonpigmente:

C.I. Pigment Orange 48 und 49;

4

C.I. Pigment Red 122, 202, 206 und 209;
C.I. Pigment Violet 19;

- 5 - Chinophthalon-
pigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- 10 - Diketopyrrolopyrrol-
pigmente: C.I. Pigment Orange 71, 73 und 81;
C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 und
272;
- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
C.I. Pigment Blue 80;
- 15 - Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24;
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 und 64;
- 20 - Isoindolinpigmente: C.I. Pigmente Orange 61 und 69;
C.I. Pigment Red 260;
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 109, 110 und 173;
- 25 - Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31;
- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Red 257;
C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153
und 177; C.I. Pigment Green 8;
- 30 - Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43;
C.I. Pigment Red 194;
- 35 - Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32;
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190
und 224;
C.I. Pigment Violet 29;
- 40 - Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2,
15:3, 15:4, 15:6 und 16;
C.I. Pigment Green 7 und 36;
- Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51;
C.I. Pigment Red 216;
- 45 - Pyrazolochinazolon-
pigmente: C.I. Pigment Orange 67;
C.I. Pigment Red 251;

5

- Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181;
C.I. Pigment Violet 38;

5 - Triarylcarbonium-
pigmente:

- C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;
C.I. Pigment Green 1;
C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169;
C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27;

10

- C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- C.I. Pigment Brown 22.

15 Geeignete anorganische Farbpigmente sind z.B.:

- Weißpigmente:

Titandioxid (C.I. Pigment White 6),
Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid,
Lithopone;

20

- Schwarzpigmente:

Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinell-
schwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß
(C.I. Pigment Black 7);

25

- Buntpigmente:

Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chrom-
grün (C.I. Pigment Green 48); Kobaltgrün
(C.I. Pigment Green 50); Ultramaringrün;

30

Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36;
C.I. Pigment Blue 72); Ultramarinblau;
Manganblau;

35

Ultramarinviolett; Kobalt- und Mangan-
violett;

40

Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101);
Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Cersulfid (C.I. Pigment Red 265);
Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ul-
tramarinrot;

45

Eisenoxidbraun (C.I. Pigment Brown 6 und 7), Mischbraun, Spinell- und Korundpha-
sen (C.I. Pigment Brown, 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 und 40), Chromtitangelb (C.I. Pigment Brown 24), Chromorange;

6

5 Cersulfid (C.I. Pigment Orange 75);
Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42);
Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53;
C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160,
161, 162, 163, 164 und 189); Chromtitan-
gelb; Spinellphasen (C.I. Pigment Yellow
119); Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksul-
fid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35);
10 Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34);
Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184).

Als Beispiele für üblicherweise als Füllstoffe eingesetzte anor-
ganische Pigmente seien transparentes Siliciumdioxid, Quarzmehl,
Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Zinksulfid, natürliche Glimmer,
15 natürliche und gefällte Kreide und Bariumsulfat genannt.

Bei den Glanzpigmenten handelt es sich um einphasig oder mehr-
phasig aufgebaute plättchenförmige Pigmente, deren Farbenspiel
durch das Zusammenspiel von Interferenz-, Reflexions- und Absorp-
20 tionsphänomenen geprägt ist. Als Beispiele seien Aluminium-
plättchen und ein- oder mehrfach, insbesondere mit Metalloxiden
beschichtete Aluminium-, Eisenoxid- und Glimmerplättchen genannt.

Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentgranu-
25 late mindestens ein nichtionisches oberflächenaktives Additiv auf
der Basis von Polyethern.

Neben den ungemischten Polyalkylenoxiden, insbesondere Poly-
ethylenoxiden und Polypropylenoxiden, sind vor allem Alkylenoxid-
30 blockcopolymere als Komponente (B) geeignet.

Ganz besonders geeignet sind dabei Copolymere, die Polypropylen-
oxid- und Polyethylenoxidblöcke aufweisen. Sie können wie die un-
gemischten Polyalkylenoxide durch Polyaddition dieser Alkylen-
35 oxide an gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromati-
sche Alkohole und aliphatische Amine erhalten werden, wobei diese
Starterverbindungen zunächst mit Ethylenoxid und dann mit
Propylenoxid oder vorzugsweise zunächst mit Propylenoxid und dann
mit Ethylenoxid umgesetzt werden.

40 Geeignete aliphatische Alkohole enthalten dabei in der Regel 6
bis 26 C-Atome, bevorzugt 8 bis 18 C-Atome. Als Beispiele seien
Octanol, Nonanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol,
2-Butyloctanol, Tridecanol, Isotridecanol, Tetradecanol, Pentade-
45 canol, Hexadecanol, 2-Hexyldecanol, Heptadecanol, Octadecanol,
2-Heptylundecanol, 2-Octyldecanol, 2-Nonyltridecanol, 2-Decylte-
tradecanol, Oleylalkohol und 9-Octadecenol sowie auch Mischungen

7

dieser Alkohole wie C₁₃/C₁₅- und C₁₆/C₁₈-Alkohole genannt. Von besonderem Interesse sind die Fettalkohole, die durch Fettspaltung und Reduktion aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden, und die synthetischen Fettalkohole aus der Oxosynthese. Die Alkylenoxidaddukte an diese Alkohole weisen üblicherweise mittlere Molekulargewichte M_n von 400 bis 2000 auf.

Als aromatische Alkohole eignen sich neben α- und β-Naphthol und deren C₁-C₄-Alkylderivaten insbesondere Phenol und seine C₁-C₁₂-Alkylderivate, wie Hexylphenol, Heptylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Isononylphenol, Undecylphenol, Dodecylphenol, Di- und Tributylphenol und Dinonylphenol.

Geeignete aliphatische Amine entsprechen den oben aufgeführten aliphatischen Alkoholen.

Neben den Alkylenoxidaddukten an diese einwertigen Amine und Alkohole sind die Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Amine und Alkohole von ganz besonderem Interesse.

Als mindestens bifunktionelle Amine sind zwei- bis fünfwertige Amine bevorzugt, die insbesondere der Formel H₂N-(R-NR¹)_n-H (R: C₂-C₆-Alkylen; R¹: Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; n: 1 bis 5) entsprechen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Propylendiamin-1,3, Dipropylentriamin, 3-Amino-1-ethylenaminopropan, Hexamethylendiamin, Dihexamethylentriamin, 1,6-Bis-(3-amino-propylamino)hexan und N-Methyldipropylentriamin, wobei Hexamethylendiamin und Diethylentriamin besonders bevorzugt sind und Ethylendiamin ganz besonders bevorzugt ist.

Vorzugsweise werden diese Amine zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei etwa 10 bis 90 Gew.-%.

Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Amine weisen in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 40000, vorzugsweise 1500 bis 30000, auf.

Als mindestens bifunktionelle Alkohole sind zwei- bis fünfwertige Alkohole bevorzugt. Beispielsweise seien C₂-C₆-Alkylenglykole und die entsprechenden Di- und Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butylenglykol-1,2 und -1,4, Hexylenglykol-1,6, Dipropylenglykol und Polyethylenglykol, Glycerin und Pentaerythrit genannt, wobei Ethylenglykol und Polyethylenglykol besonders bevorzugt und Propylenglykol und Dipropylenglykol ganz

8

Besonders bevorzugte Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Alkohole weisen einen zentralen Polypropylenoxidblock auf, gehen also von einem Propylenglykol oder Polypropylenglykol aus, das zunächst mit weiterem Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt wird. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei 10 bis 90 Gew.-%.

Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Alkohole weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 20000, vorzugsweise 1000 bis 15000, auf.

Derartige Alkylenoxidblockcopolymere sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Tetronic® und Pluronic® (BASF) erhältlich.

- 15 In Abhängigkeit von dem Anwendungsmedium, in dem die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate eingesetzt werden sollen, wählt man Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit unterschiedlichen HLB-Werten (Hydrophilic-Lipophilic Balance) aus.
- 20 So sind für den Einsatz in wäßrigen, wäßrig/alkoholischen und alkoholischen Systemen Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit HLB-Werten von etwa ≥ 10 bevorzugt, was einem Ethylenoxidanteil an den Copolymeren von in der Regel ≥ 25 Gew.-% entspricht.
- 25 Sollen die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate in kohlenwasserstoffbasierenden (z.B. mineralöl- und xylohaltigen) Systemen oder Systemen auf Nitrocellulosebasis zum Einsatz kommen, so sind Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit HLB-Werten von etwa < 10 besonders geeignet, was einem Ethylenoxidanteil an den Copolymeren von
- 30 im allgemeinen < 25 Gew.-% entspricht.

Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate enthalten 60 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-%, der Komponente (A) und 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, der Komponente (B).

- 35 Sie können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhalten werden, indem man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des nichtionischen Additivs (B) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung
- 40 unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), sprühgranuliert.

Das Pigment (A) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als trockenes Pulver oder in Form eines Preßkuchens eingesetzt werden.

Bei dem eingesetzten Pigment (A) handelt es sich um ein gefinish-

tes Produkt, d.h. die Primärkorngröße des Pigments ist bereits auf den für die Anwendung gewünschten Wert eingestellt. Dieser Pigmentfinish muß insbesondere bei organischen Pigmenten durchgeführt werden, da die bei der Pigmentsynthese anfallende Rohware nicht für die Anwendung geeignet ist. Bei anorganischen Pigmenten, z.B. bei Oxid- und Bismutvanadatpigmenten, kann die Einstellung der Primärkorngröße auch bei der Pigmentsynthese erfolgen, so daß die anfallenden Pigmentsuspensionen direkt beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

10

Da das gefinishte Pigment (A) bei der Trocknung bzw. auf dem Filteraggregat üblicherweise wieder reagglomeriert, wird es in wäßriger Suspension einer Naßzerkleinerung, z.B. einer Mahlung in einer Rührwerkskugelmühle, unterzogen.

15

Bei der Naßzerkleinerung sollte zumindest ein Teil des im fertigen Pigmentgranulat enthaltenen Additivs (B) anwesend sein, vorzugsweise setzt man die gesamte Menge Additiv (B) vor der Naßzerkleinerung zu.

20

Die Sprühgranulierung führt man erfindungsgemäß vorzugsweise in einem Sprühturm mit Einstoffdüse durch. Die Suspension wird hier in Form größerer Tropfen versprüht, wobei das Wasser verdampft. Das Additiv (B) schmilzt bei den Trocknungstemperaturen auf und führt so zur Bildung eines weitgehend kugelförmigen Granulats mit besonders glatter Oberfläche.

Die Gaseintrittstemperatur im Sprühturm liegt im allgemeinen bei 180 bis 300°C, bevorzugt bei 150 bis 300°C. Die Gasaustrittstemperatur beträgt in der Regel 70 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 130°C.

Die Restfeuchte des erhaltenen Pigmentgranulats liegt in der Regel bei < 2 Gew.-%.

35

Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate zeichnen sich bei der Anwendung durch ihre hervorragenden, den flüssigen Pigmentpräparationen vergleichbaren, koloristischen Eigenschaften, insbesondere ihre Farbstärke und Brillanz, ihren Farbton und ihr Deckvermögen, und vor allem durch ihr Stir-in-Verhalten aus, d.h. sie können mit sehr geringem Energieeintrag durch einfaches Einrühren oder Schütteln in den Anwendungsmedien verteilt werden.

Im Vergleich zu flüssigen Pigmentpräparationen weisen die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate zudem folgende Vorteile auf: Sie haben einen höheren Pigmentgehalt. Während flüssige Präparationen bei der Lagerung zu Viskositätsänderungen neigen und mit

10

Konservierungsmitteln und Mitteln zur Erhöhung der Gefrier- und/oder Eintrocknungsbeständigkeit versetzt werden müssen, zeigen die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate sehr gute Lagerstabilität. Sie sind hinsichtlich Verpackung, Lagerung und Transport wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft. Da sie lösungsmittelfrei sind, weisen sie höhere Flexibilität in der Anwendung auf.

Außerdem zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate durch ausgezeichnete Abriebfestigkeit, geringe Kompaktierungs- bzw. Verklumpungsneigung, gleichmäßige Kornverteilung, gute Schütt-, Riesel- und Dosierfähigkeit sowie Staubfreiheit bei Handling und Applikation aus.

Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate eignen sich hervorragend zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien jeglicher Art. Flüssige Anwendungsmedien können dabei auch rein wässrig sein, Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen, enthalten oder nur auf organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Glykolethern, Ketonen, z.B. Methylethylketon, Amiden, z.B. N-Methylpyrrolidon und Dimethylformamid, Estern, z.B. Essigsäureethyl- und -butylester und Methoxypropylacetat, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Xylol, Mineralöl und Benzin, basieren.

Falls der HLB-Wert des in den erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten enthaltenen Additivs (B) nicht wie oben beschrieben auf den Charakter des Anwendungsmediums abgestimmt ist, können die Granulate zunächst in ein mit dem jeweiligen Anwendungsmedium verträgliches Lösungsmittel eingerührt werden, was wiederum mit sehr geringem Energieeintrag möglich ist, und dann in dieses Anwendungsmedium eingetragen werden. So können z.B. Aufschlämmungen von Pigmentgranulaten mit hohen HLB-Werten in Glykolen oder sonstigen in der Lackindustrie üblichen Lösungsmitteln, wie Methoxypropylacetat, verwendet werden, um die Pigmentgranulate mit kohlenwasserstoffbasierenden Systemen oder Systemen auf Nitrocellulosebasis verträglich zu machen.

Als Beispiele für Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten eingefärbt werden können, seien genannt: Lacke, z.B. Bautenlacke, Industrielacke, Fahrzeuglacke, strahlungshärtbare Lacke; Anstrichmittel, sowohl für den Bautenaußen- als auch -innenbereich, z.B. Holzanstrichmittel, Kalkfarben, Leimfarben, Dispersionsfarben; Druckfarben, z.B. Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Toluoltiefdruckfarben, Textildruckfarben, strahlungshärtbare Druckfarben; Tinten, auch Ink-Jet-Tinten; Colorfilter; Baustoffe (üblicherweise wird erst nach trockenem Vermischen von Baustoff und Pigmentgranulat Wasser zugesetzt),

11

z.B. Silikatputzsysteme, Zement, Beton, Mörtel, Gips; Asphalt, Dichtungsmassen; cellulosehaltige Materialien, z.B. Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können; Klebstoffe; filmbildende polymere Schutzkolloide, wie sie beispielsweise in der Pharmaindustrie verwendet werden; kosmetische Artikel; Detergentien.

Beispiele

10 Herstellung und Prüfung von erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten

Die Herstellung der Pigmentgranulate erfolgte, indem eine Suspension von 20 kg (Beispiel 1: 35 kg) Additiv (B) und 80 kg gefinishtem Pigment (A) in einer Kugelmühle auf einen d_{50} -Wert von 0,8 μm gemahlen und dann in einem Sprühturm mit Einstoffdüse (Gaseintrittstemperatur 170°C, Gasaustrittstemperatur 80°C) sprühgranuliert wurde.

Die Bestimmung der Farbstärke der Pigmentgranulate erfolgte farbmetrisch in der Weißaufhellung (Angabe der Farbeäquivalente FAE, DIN 55986) in einer wasserbasierenden Dispersionsfarbe. Dazu wurde eine Mischung von jeweils 1,25 g Pigmentgranulat und 50 g eines wasserbasierenden Prüfbinders auf Styrol/Acrylatbasis mit einem Weißpigmentgehalt von 16,4 Gew.-% (TiO_2 , Kronos 2043) (Prüfbinder 00-1067, BASF) in einem 150 ml-Kunststoffbecher mit einem Schnellrührer 3 min bei 1500 U/min homogenisiert. Die erhaltene Farbe wurde dann mit einer 100 μm -Spiralraker auf schwarz/weißen Prüfkarton aufgezogen und 30 min getrocknet.

Den jeweils analogen Dispersionsfarben, die mit handelsüblichen wäßrigen Präparationen der Pigmente hergestellt wurden, wurde der FAE-Wert 100 (Standard) zugeordnet. FAE-Werte < 100 bedeuten eine höhere Farbstärke als beim Standard, FAE-Werte > 100 entsprechend eine kleinere Farbstärke.

35

In der folgenden Tabelle sind Einzelheiten zu den hergestellten Pigmentgranulaten (Zusammensetzung, mittlere Korngröße d_{50} -Wert, BET-Oberfläche) sowie die jeweils erhaltenen FAE-Werte zusammengestellt. Als nichtionische Additive (B) wurden eingesetzt.

40

B1: Blockcopolymer auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 12000

B2: Blockcopolymer auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6700

B3: Propylenoxid/Ethylenoxid/Blockcopolymer mit zentralem Polypropylenoxidblock, einem Ethylenoxidgehalt von 50 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6500

5

Tabelle

| Bsp. | Pigment (A) | Additiv (B) | d_{50} [μm] | BET [m^2/g] | FAE |
|------|--------------------|-------------|----------------------------|-------------------------------|-----|
| 1 | C.I. P. Y. 42 | B1 | 330 | 4 | 110 |
| 2 | C.I. P. Y. 74 | B3 | 270 | 2 | 108 |
| 3 | C.I. P. Y. 138 | B3 | 280 | 1 | 105 |
| 4 | C.I. P. Y. 184 | B1 | 300 | 1 | 105 |
| 5 | C.I. P. R. 101 | B1 | 320 | 4 | 107 |
| 6 | C.I. P. R. 112 | B1 | 330 | 1 | 106 |
| 7 | C.I. P. R. 122 | B1 | 280 | 2 | 106 |
| 8 | C.I. P. V. 19 | B1 | 270 | 1 | 108 |
| 9 | C.I. P. V. 23 | B1 | 290 | 1 | 108 |
| 10 | C.I. P. B. 15:2 | B2 | 300 | 3 | 109 |
| 11 | C.I. P. B. 15:3 | B1 | 300 | 8 | 105 |
| 12 | C.I. P. G. 7 | B1 | 280 | 1 | 107 |
| 13 | C.I. P. Bk. 7 | B1 | 310 | 5 | 108 |

25

30

35

40

45

Pigmentgranulate

Zusammenfassung

5

Pigmentgranulate mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 μm und einer BET-Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, enthaltend als wesentliche Bestandteile

10 (A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments und

(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern,

15 und Verfahren zur ihrer Herstellung und zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

20

25

30

35

40

45